

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PRODUCTION OF POLYURETHANE RESIN

Patent number: JP7324161
Publication date: 1995-12-12
Inventor: SAITO JOICHI
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **international:** C08L75/04; C08G18/18; C08G18/48; C08G18/50
- **european:**
Application number: JP19940119153 19940531
Priority number(s):

Abstract of JP7324161

PURPOSE: To obtain a nonfoamed polyurethane resin which shows low resiliency in a wide range of temperatures and excellent heat resistance by reacting a polyol component with a polyisocyanate component in the presence of a specified plasticizer and a specified amount of a catalyst.

CONSTITUTION: A polyol component (A) (e.g. a polyether polyol obtained by reacting glycerol with propylene oxide and ethylene oxide) is reacted with a polyisocyanate component (B) (e.g. crude MDI) in the presence of a catalyst and 10-90wt.%, based on the total of components A, B and C, plasticizer component (C) (e.g. a monool compound obtained by reacting t-butanol with propylene oxide and ethylene oxide) having no or one NCO-reactive functional group and having a molecular weight of 500-100,000, desirably a polyoxyalkylene compound selected from among acyl-terminated alkylene monools and acyl-terminated polyoxyalkylene polyols.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-324161

(43) 公開日 平成7年(1995)12月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/04	NG F			
C 0 8 G 18/18	N F V			
18/48	N D Z			
18/50	N E B			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-119153

(22) 出願日 平成6年(1994)5月31日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 斎藤 譲一

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 防振性能に優れたポリウレタン樹脂を提供する。

【構成】 活性水素を2個以上有するポリオール成分とポリイソシアネート成分を触媒の存在下反応させて得られるポリウレタン樹脂の製造方法において、分子量約10000のポリオキシプロピレン-オキシエチレンモノオールを全組成物中50重量%使用することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール成分とポリイソシアネート成分を下記可塑剤と触媒の存在下に反応させて非フォーム状ポリウレタン樹脂を製造する方法において、イソシアネート基と反応し得る官能基を含有しないか1個含む分子量500～100000の可塑剤成分を、ポリオール成分、ポリイソシアネート成分及び可塑剤成分の合計に対して10～90重量%使用することを特徴とする、ポリウレタン樹脂の製造方法。

【請求項2】 可塑剤が、ポリオキシアルキレンモノオール、及び、ポリオキシアルキレンポリオールの末端アシル化合物から選ばれるポリオキシアルキレン化合物である、請求項1の製造方法。

【請求項3】 1級水酸基が60%以上のポリオール成分とポリイソシアネート成分を下記可塑剤と触媒の存在下に反応させて非フォーム状ポリウレタン樹脂を製造する方法において、2以上の水酸基を有しかつ1級水酸基が20%以下の分子量500～100000のポリオキシアルキレンポリオールである可塑剤成分を、ポリオール成分、ポリイソシアネート成分及び可塑剤成分の合計に対して10～90重量%使用することを特徴とする、ポリウレタン樹脂の製造方法。

【請求項4】 触媒として、カルボン酸アミン塩触媒を使用することを特徴とする、請求項1～3から選ばれる1項に記載の製造方法。

【請求項5】 可塑剤の分子量が5000～30000である、請求項1～4から選ばれる1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は防振材に適したポリウレタン樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】 防振材としては従来Tg点を利用して室温付近にtanδのピークのあるゴム材料が多く用いられている。例えば、ポリウレタンゴム、天然ゴム、ノルボルネンゴム、ブチルゴムなどが挙げられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来用いられている防振ゴム材料では、制振特性に温度依存性があり、特に室温以上での防振特性は大きく劣化してしまうため、耐熱性のある防振ゴム材料が強く求められている。また、このようなゴム材料は圧縮永久歪みの悪い物が多く、いわゆるヘタリの大きいゴムであるため防振材としての性能維持が困難で、信頼性の面で大きな問題となっている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前述の課題を解決すべくなされた下記の発明である。ポリオール成分とポリイソシアネート成分を下記可塑剤と触媒の存在下に反応させて非フォーム状ポリウレタン樹脂を製造する

方法において、イソシアネート基と反応し得る官能基を含有しないか1個含む分子量500～100000の可塑剤成分を、ポリオール成分、ポリイソシアネート成分及び可塑剤成分の合計に対して10～90重量%使用することを特徴とする、ポリウレタン樹脂の製造方法。

【0005】 1級水酸基が60%以上のポリオール成分とポリイソシアネート成分を下記可塑剤と触媒の存在下に反応させて非フォーム状ポリウレタン樹脂を製造する方法において、2以上の水酸基を有しかつ1級水酸基が20%以下の分子量500～100000のポリオキシアルキレンポリオールである可塑剤成分を、ポリオール成分、ポリイソシアネート成分及び可塑剤成分の合計に対して10～90重量%使用することを特徴とする、ポリウレタン樹脂の製造方法。

【0006】 本発明における可塑剤成分はイソシアネート基と反応し得る官能基を含有しない、イソシアネート基を反応し得る官能基を1個有する、もしくは、イソシアネート基との反応性が低い化合物であることが必須である。可塑剤の分子量は500～100000であり、特に分子量5000～30000であることが好ましい。

【0007】 このような可塑剤としてはポリオキシアルキレン化合物であることが特に好ましい。ポリオキシアルキレン化合物とは、少なくとも1個の活性水素を有する化合物にアルカリ金属、ジエチル亜鉛、塩化鉄、金属ポルフィリン、複金属シアン化物錯体等を触媒に用いて、アルキレンオキシドを反応させることによって得られるものが好ましい。

【0008】 より具体的には、ポリオキシアルキレンモノオール、ポリオキシアルキレンポリオールの末端アシル化合物、または2以上の水酸基を有しかつ1級水酸基が20%以下のポリオキシアルキレンポリオールなどが挙げられる。ポリオキシアルキレンモノオールの末端水酸基は1級水酸基または2級水酸基であることが特に好ましい。また2以上の水酸基を有しかつ1級水酸基が20%以下のポリオキシアルキレンポリオールの末端の水酸基の70%以上は2級水酸基であることが好ましい。

【0009】 本発明における可塑剤以外のポリオール成分としては、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオールなどが挙げられる。特にポリエーテル系ポリオールが好ましい。ポリオールの官能基数は2～4が好ましい。ポリオールの水酸基価は10～50が好ましく、特に15～30が好ましい。また、該低水酸基価（即ち、高分子量）のポリオールのみを（ただし水を除く）イソシアネート化合物と反応させることができるが、更にイソシアネート基と反応し得る低分子量ジアミン、低分子量ジオールを高分子量ポリオールとともに使用することができる。

【0010】 ポリエーテル系ポリオールは、低分子量活性水素化合物を開始剤として触媒の存在下、環状エーテ

ルを反応させて得られる化合物が好ましい。触媒としては、アルカリ触媒、ジエチル亜鉛、塩化鉄、金属ポリフィリン、複金属シアン化物錯体等が挙げられる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどのアルキレンオキシドが挙げられる。

【0011】本発明において可塑剤として2以上の水酸基を有しかつ1級水酸基が20%以下のポリオキシアルキレンポリオールを使用する場合は、可塑剤以外のポリオール成分の末端の60%以上が1級水酸基であることが必須である。特に70%以上が1級水酸基であることが好ましい。可塑剤として2以上の水酸基を有しかつ1級水酸基が20%以下のポリオキシアルキレンポリオールは、1級水酸基の割合が高いポリオール成分に比べてイソシアネート基に対する反応性が低いため、1級水酸基の割合が高いポリオールとともに使用することにより可塑剤としての役割を果たす。また、可塑剤として、イソシアネート基と反応し得る官能基を含有しないか1個含む可塑剤成分を使用する場合においてもポリオール成分は1級水酸基の割合の高いポリオール成分であることが好ましい。

【0012】このような末端の1級水酸基の割合の高いポリオール成分としては、末端にオキシエチレン基のブロック鎖を有するポリエーテル系ポリオールが好ましい。末端オキシエチレン基の含有割合は、ポリオールの重量に対して2~50重量%、特に5~40重量%が好ましい。

【0013】本発明において使用できるイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を2個有する芳香族系、脂環族系、あるいは脂肪族系のポリイソシアネート、それら2種類以上の混合物、及びそれらを変性して得られる変性ポリイソシアネートがある。具体的には、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートやそれらのプレポリマー型変性体、などがある。

【0014】本発明における可塑剤の使用量は、ポリオール成分、ポリイソシアネート成分及び可塑剤成分の合計に対して10~90重量%である。特にポリオール成分、ポリイソシアネート成分及び可塑剤成分の合計に対して40~80重量%であることが好ましい。

【0015】本発明においてポリウレタン樹脂は場合によってはウレタン化触媒を用いて硬化させることができる。ウレタン化触媒は、金属系触媒、アミン系触媒、カルボン酸アミン塩系触媒などが好ましく、その中でも特に、カルボン酸アミン塩系触媒が好ましい。カルボン酸アミン塩系触媒を使用すると、1級水酸基の選択性が高くなるので、可塑剤として2以上の水酸基を有しかつ1級水酸基が20%以下のポリオキシアルキレンポリオール

ルを使用する場合は、特に好ましい。

【0016】カルボン酸アミン塩系触媒としては、カルボン酸の1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7 (DBU) 塩、カルボン酸の3級アミン塩が好ましい。具体的にはオクチル酸DBU塩、辛酸DBU塩などのDBU塩、東ソー社製のTOYOCAT-ETF、TOYOCAT-TF、TOYOCAT-THN、などの3級アミン塩が挙げられる。

【0017】触媒の使用量はポリオール成分と可塑剤成分の合計に対して0. 05~5重量部が好ましい。

【0018】その他、助剤として消泡剤、分散剤などを使用することもできる。

【0019】

【実施例】下記の可塑剤を用いて本発明における物性評価を行った。

可塑剤A: tert-ブタノールにプロピレンオキシドを反応させ、更にエチレンオキシドを反応させて得られるエチレンオキシドが全体の10重量%を占める、水酸基価6 (分子量9350) のモノオール化合物。

【0020】可塑剤B: グリセリンにプロピレンオキシドを反応させ、更にエチレンオキシドを反応させて得られるエチレンオキシドが全体の10重量%を占める水酸基価24 (分子量7000) のポリエーテルポリオールの全末端をアセチル化して得られるポリオキシアルキレン化合物。

【0021】可塑剤C: グリセリンにプロピレンオキシドを反応させ、水酸基価を8 (分子量21000) とした末端の90%以上が2級水酸基であるポリオキシアルキレン化合物。

可塑剤D: フタル酸ジオクチルエステル。

【0022】下記のポリオールを用いて本発明における物性評価を行った。

ポリオールE: グリセリンにプロピレンオキシドを反応させ、更にエチレンオキシドを反応させて得られるエチレンオキシドが全体の10重量%を占める水酸基価24 (分子量7000)、末端の80%以上が1級水酸基であるポリエーテルポリオール。

【0023】ポリオールF: グリセリンにプロピレンオキシドを反応させ、更にエチレンオキシドを反応させて得られるエチレンオキシドが全体の10重量%を占める水酸基価17 (分子量9900)、末端の80%以上が1級水酸基であるポリエーテルポリオール。

【0024】ポリイソシアネート成分として、クルードMDI (イソシアネート基含有率30. 0重量%) を使用した。表1に示す重量部の原料を用い、ポリオール成分とポリイソシアネート成分を混合し、触媒(実施例4のみオクチル酸DBU塩、それ以外はDBTDL) を表に示す量混合して、100℃で5時間キュアを行った。室温にて1週間熟成を行い反発弾性の測定を行った結果を表1に示す。

【0025】

* * 【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
可塑剤A	50	50				
可塑剤B			70			
可塑剤C				50		
可塑剤D						50
ポリオールE	50		30	50		50
ポリオールF		50			100	
触媒	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
クルードMDI	3	2.1	1.5	2.1	4.2	2.1
シオアA硬度	10	6	1	10	13	10
反発弾性						
25℃	低	低	低	低	高	中
50℃	低	低	低	低	高	高
70℃	中	中	低	低	高	高

【0026】

20 温度範囲で反発弾性が低いという特徴を有し、耐熱性の
ある防振材として使用することができる。

【発明の効果】 本発明におけるポリウレタン樹脂は広い